

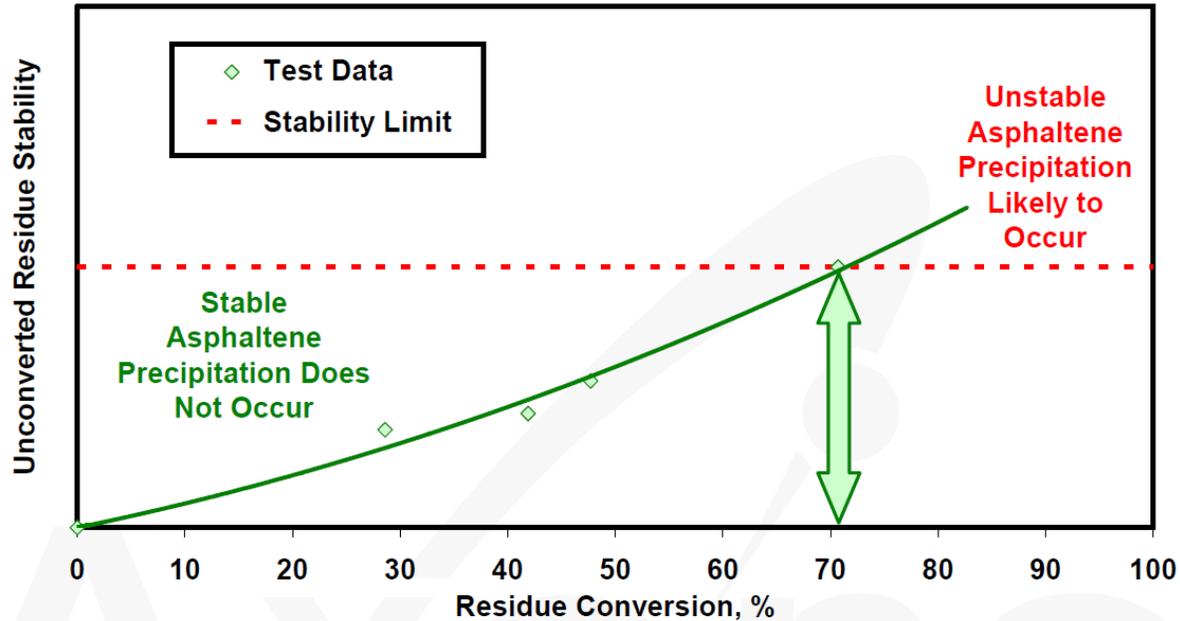


Применение гидрокрекинга с эбуллированным слоем вакуумного остатка на НПЗ "ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас". Вопросы, проблемы, решения. Обобщение семилетнего опыта.

**Дичо Стратиев, Главный технолог, ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, Болгария
Ивелина Шишкова, Руководитель Исследовательской лаборатории ЛУКОЙЛ
Нефтохим Бургас, Болгария
Георги Аргиров, Главный технолог – комплекс Глубокая переработка нефти**



Выбор применения H-Oil в ЛНБ на основе лучшей экономической эффективности, когда конверсия вакуумного остатка не ниже 70%



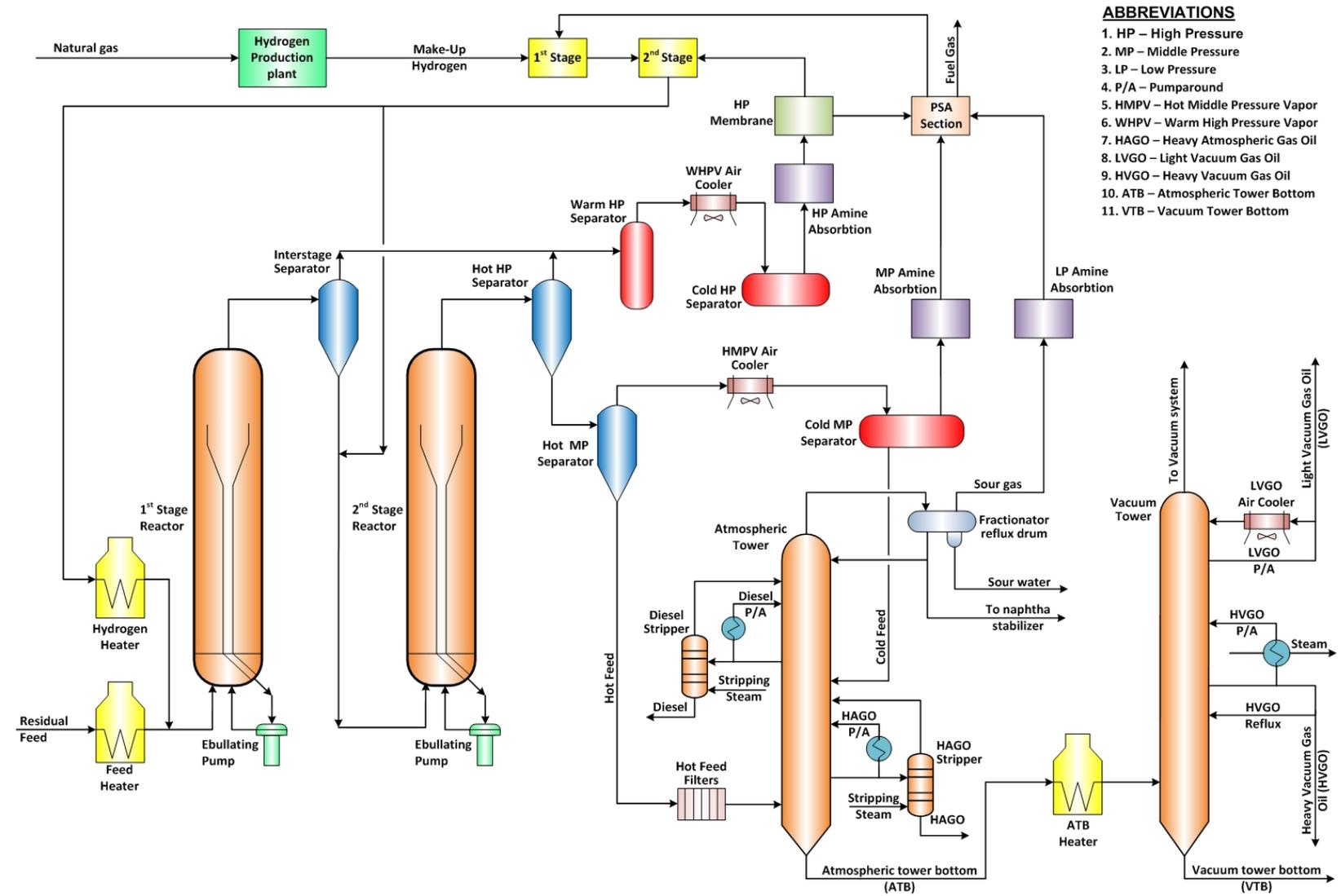
Семь технологий для конвертирования гудрона: флексикокинг; замедленное коксование; деасфальтизация вакуумного остатка, термический крекинг деасфальтированного остатка и флексикокинг асфальта; деасфальтизация вакуумного остатка и газификация асфальта; гидрокрекинг вакуумного остатка с неподвижным слоем; гидродесульфуризация вакуумного остатка (VRDS) и гидрокрекинг вакуумного остатка с эбуллированным слоем были исследованы на НПЗ ЛНБ[1].

После предварительной селекции оба процесса - замедленного коксования и гидрокрекинга вакуумного остатка с эбуллированным слоем - были признаны наиболее экономически привлекательными. Тщательное исследование этих двух процессов показало, что гидрокрекинг вакуумного остатка с эбуллированным слоем превосходит замедленное коксование, когда конверсия вакуумного остатка в гидрокрекинге равна или выше 70 масс.%. Первоначальные испытания пилотной установки с вакуумным остатком Urals, проектным сырьем для гидрокрекинга вакуумного остатка с эбуллированным слоем, показали, что содержание осадка в нижнем продукте атмосферной колонны (гидрокрекированный атмосферный остаток = H-Oil ATB) не превышает допустимого предела 0,3-0,4 мас.% при уровне конверсии 70 мас.% (см. рисунок выше). Эти результаты убедили компанию ЛНБ выбрать гидрокрекинг вакуумного остатка с эбуллированным слоем H-Oil как наиболее привлекательную технологию гидрокрекинга вакуумного остатка.

[1] D. Stratiev, "Vacuum Residue Hydrocracking – an Opportunity to Survive and Prosper in Modern Oil Refining Business", Anniversary Scientific Conference with International Participation, 60 years UCTM, June 4-5, 2013.

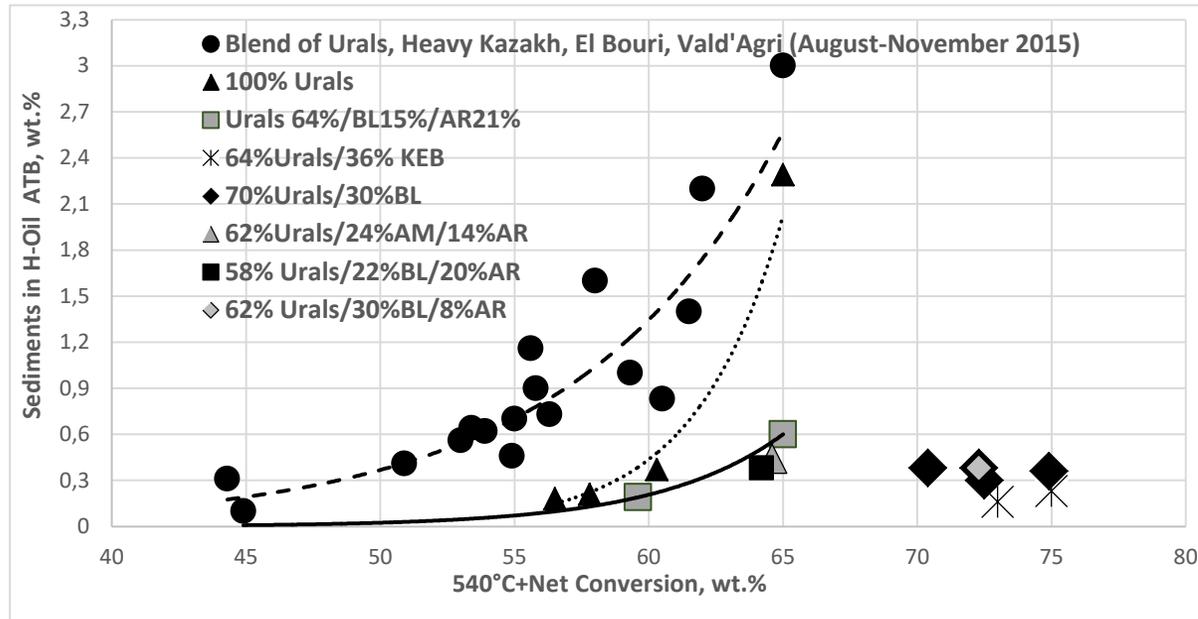


В июле 2015 года в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас была введена в эксплуатацию установка гидрокрекинга вакуумного остатка с эбуллированным слоем H-Oil





Показатели H-Oil оказались очень чувствительными к смеси сырой нефти, переработанной на НПЗ ЛНБ, в отличие от ранее использовавшегося процесса висбрекинга.



Начальные операции, как обычно, сопровождались многими горькими событиями, вызванными отсутствием опыта работы с новой технологией [2]. Опыт, полученный при использовании другой технологии конверсии вакуумного остатка - термического крекинга (висбрекинга) при переработке различных смесей сырой нефти, не был применим к гидрокрекингу вакуумного остатка с эбуллированным слоем [3].

Зависимость содержания осадка в продукте H-Oil ATB от конверсии при переработке различных нефтяных смесей

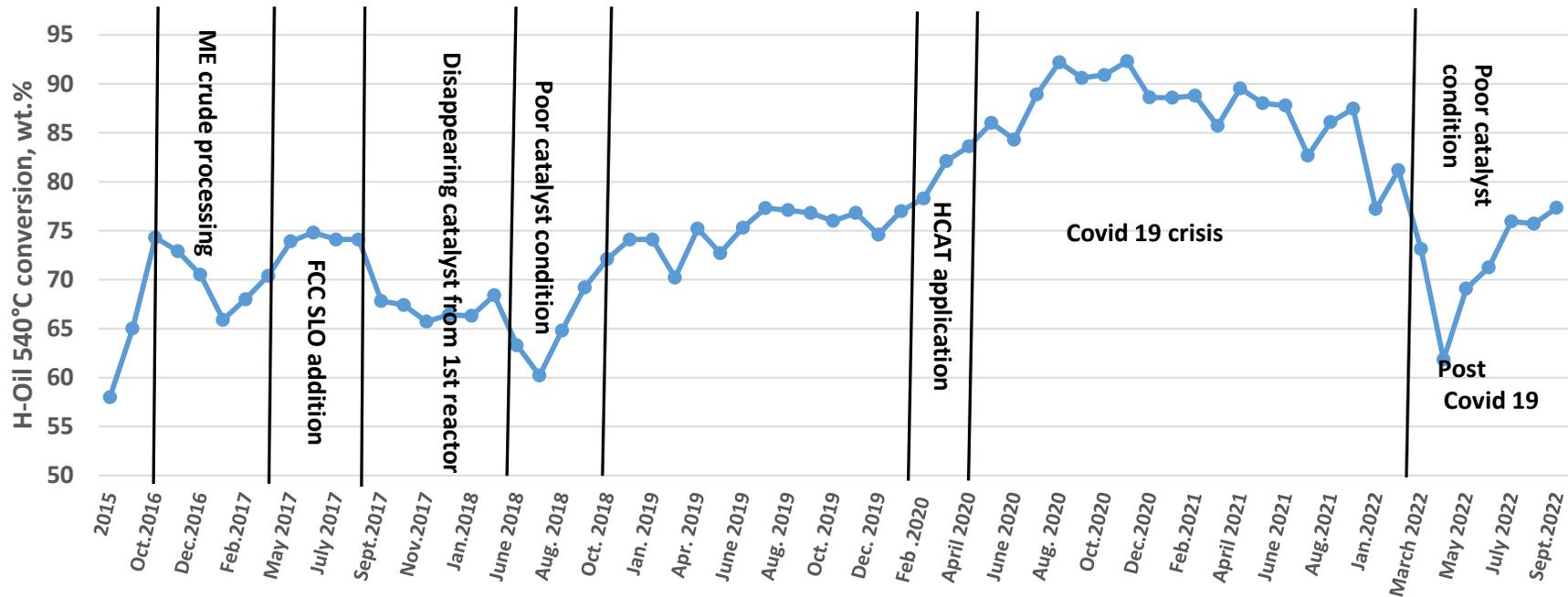
Переработка смесей нефтей: Urals, Kazakh heavy, El Bouri, Vald'Agri была связана с огромным образованием отложений, значительно превышающим максимальный предел содержания отложений 0,3-0,4 мас.% в гидрокрекированных остаточных продуктах, как показано в данных рисунка выше. Переработка 100% Urals также была обескураживающей, показав уровень отложений в гидрокрекированном атмосферном остатке 2,1 мас.% при конверсии вакуумного остатка всего 65 мас.%. Позже, после первоначального ввода в эксплуатацию гидрокрекинга H-Oil, было обнаружено, что смеси сырой нефти Urals с ближневосточными нефтями (Basrah Light, Arab Medium, Kuwait export Blend) подавляют процесс образования отложений (см. рисунок выше).

[2] D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, I. Sharafutdinov, N. Ivanova, M. Mitkova, D. Yordanov, N. Rudnev, K. Stanulov, A. Artemiev, I. Barova, B. Chushkov, What is behind the high values of hot filtration test of the ebullated bed residue H-Oil hydrocracker residual oils?, Energy Fuels, 2016, 30 (9), 7037–7054.

[3] D. Stratiev, A. Nedelchev, I. Shishkova, A. Ivanov, I. Sharafutdinov, R. Nikolova, M. Mitkova, D. Yordanov, N. Rudnev, Z. Belchev, V. Atanassova, K. Atanassov, Dependence of visbroken residue viscosity and vacuum residue conversion in a commercial visbreaker unit on feedstock quality, Fuel Processing Technology 138 (2015) 595–604.



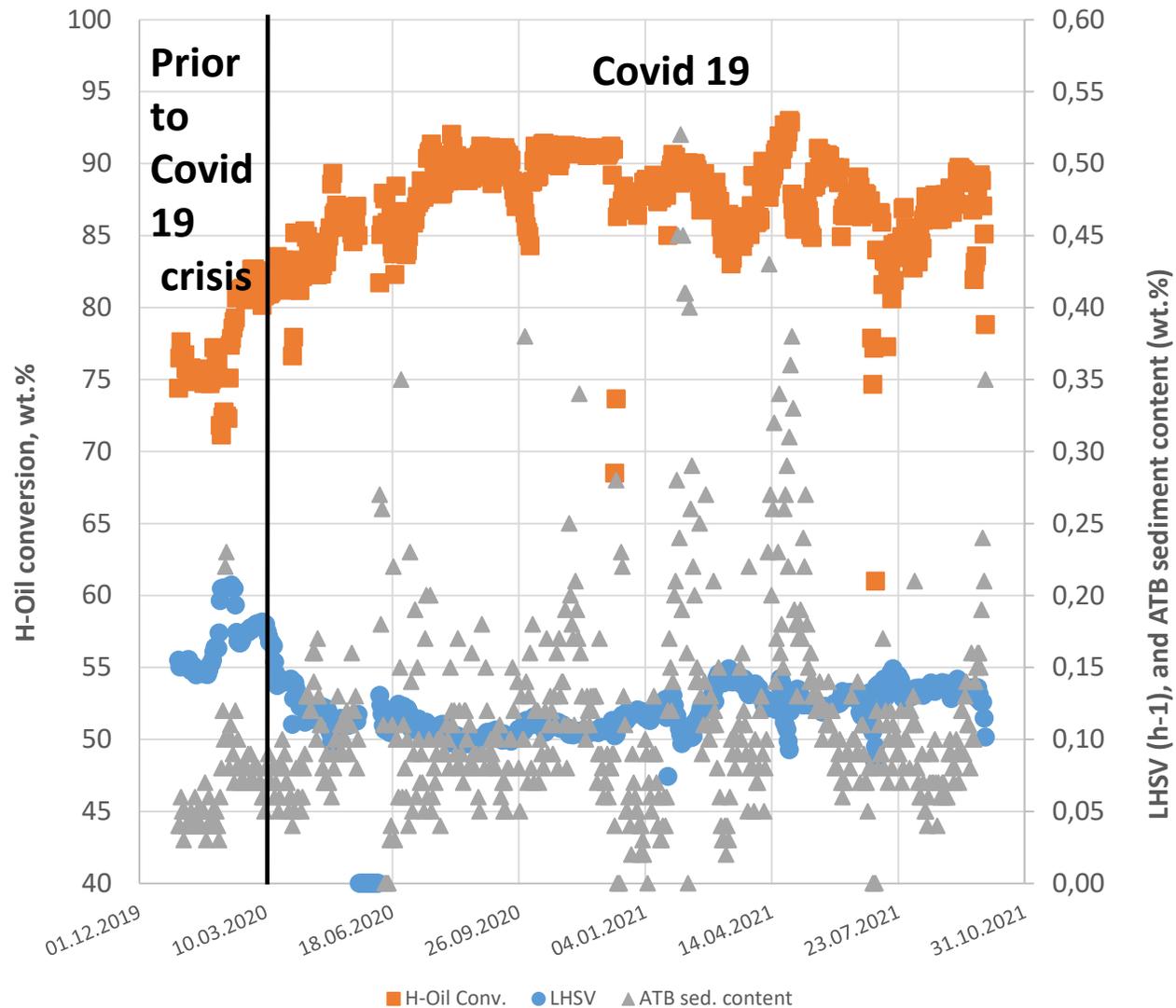
Эволюция конверсии вакуумного остатка в гидрокрекинге LNB H-Oil в течение семи лет эксплуатации



Переработка смесей нефтей Urals (70%) и ближневосточной нефти (30%) наряду со снижением об. скорости с проектных 0,25 до 0,19 ч⁻¹ позволила достичь конверсии вакуумного остатка около 70-74 мас.%. Добавление высокоароматического шлама каталитического крекинга (FCC SLO) в количестве около 7÷8 мас.% к подаче вакуумного остатка H-Oil позволило еще больше увеличить конверсию вакуумного остатка до 73÷77 мас.%. Еще одно улучшение характеристик H-Oil было достигнуто в результате введения наноразмерного дисперсного Mo-содержащего жидкого катализатора HCat, что позволило повысить конверсию на 6 мас.%. Кризис Covid 19, начавшийся в апреле 2020 года, привел к значительному снижению производительности НПЗ, в результате чего установка H-Oil работала с производительностью ниже 50%, что было ниже проектного предела. Это заставило ЛНБ использовать рецикл частично смешанного мазута (смесь гидрокрекированного вакуумного остатка и тяжелого газойля кат. крекинга FCC (HCO)) для обеспечения работы установки H-Oil. Снижение об. скорости с 0,19 до 0,10 ч⁻¹ позволило достичь конверсии вакуумного остатка 93 масс.% при сохранении содержания осадка гидрокрекированного атмосферного остатка ниже максимально допустимого предела в 0,4 масс.% (см. рисунок выше)..



Кризис Covid 19 позволил доказать в промышленных масштабах, что гидрокрекинг с эбуллированным слоем может работать при конверсии 90% и выше



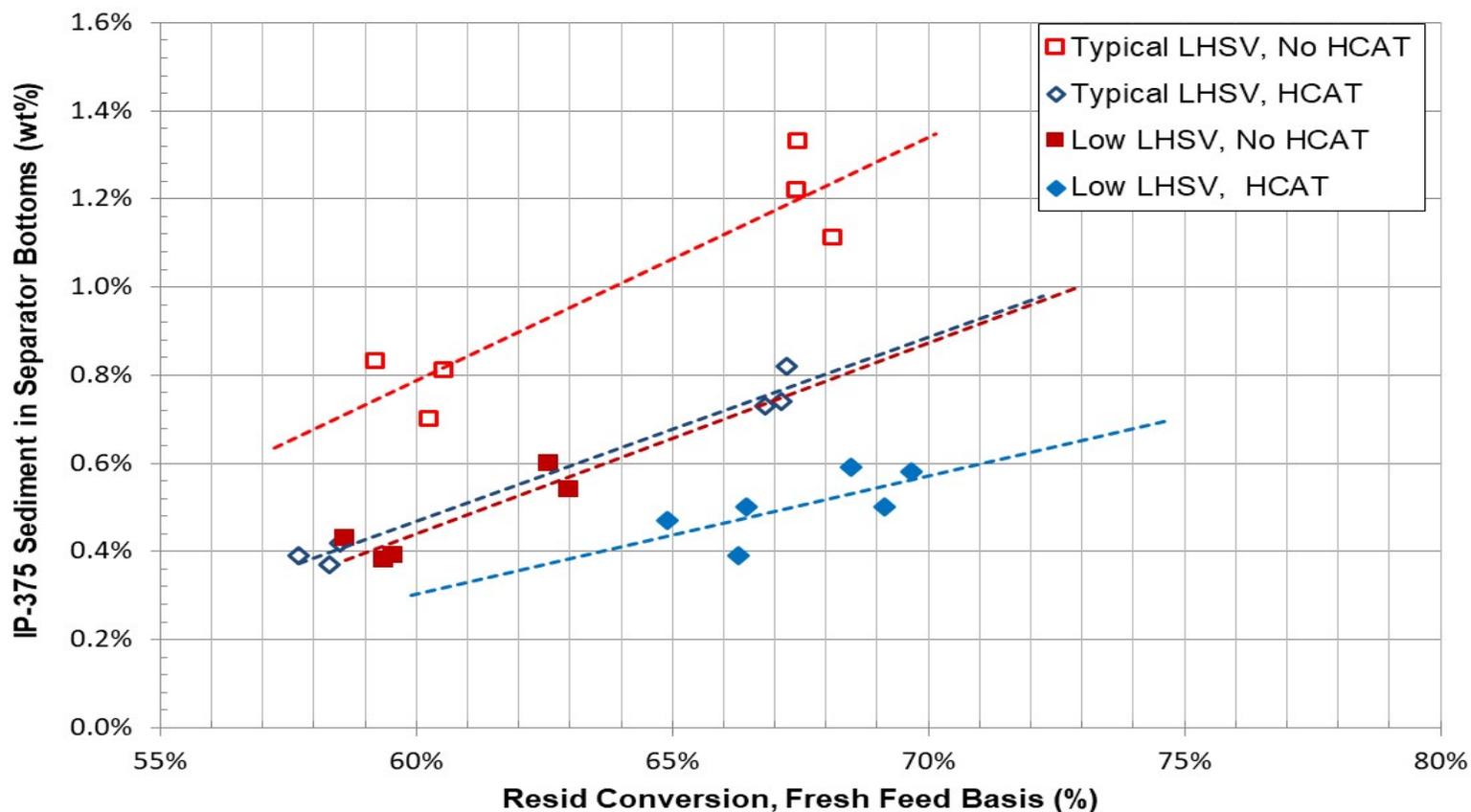
Появление Covid 19 изначально было трудно адаптировать из-за очень низкой производительности, что заставило установку H-Oil работать примерно с 30% рециклом неконвертированного гидрокрекированного вакуумного остатка, чтобы избежать срабатывания блокировки из-за низкого количества сырья (ниже проектной настройки). Тем не менее, было показано, что гидрокрекинг вакуумного остатка с эбуллированным слоем H-Oil может достигать конверсии до 93 мас.% при сохранении содержания отложений гидрокрекированного атмосферного остатка (АТВ) ниже максимально допустимого предела 0,3-0,4 мас.%

Уровень конверсии, об. скорости (LHSV) и ОПО (sed. content) H-Oil АТВ до и после начала кризиса Covid 19 в 2020 году.



Влияние об. скорости на скорость образования отложений при гидрокрекинге смеси VR 70% Urals/30% Basrah Light с жидким нанодисперсным катализатором HCAT и с его использованием

IP-375 Sediment of Separator Bottoms vs. Resid Conv.



Жидкий нанодисперсный мо- содержащий катализатор HCAT снижает скорость образования отложений как при высокой, так и при низкой LHSV (об. скорости).

Данные пилотной установки по гидрокрекингу VR при различных значениях LHSV (об. скорости) с использованием и без использования жидкого нанодисперсного катализатора HCAT

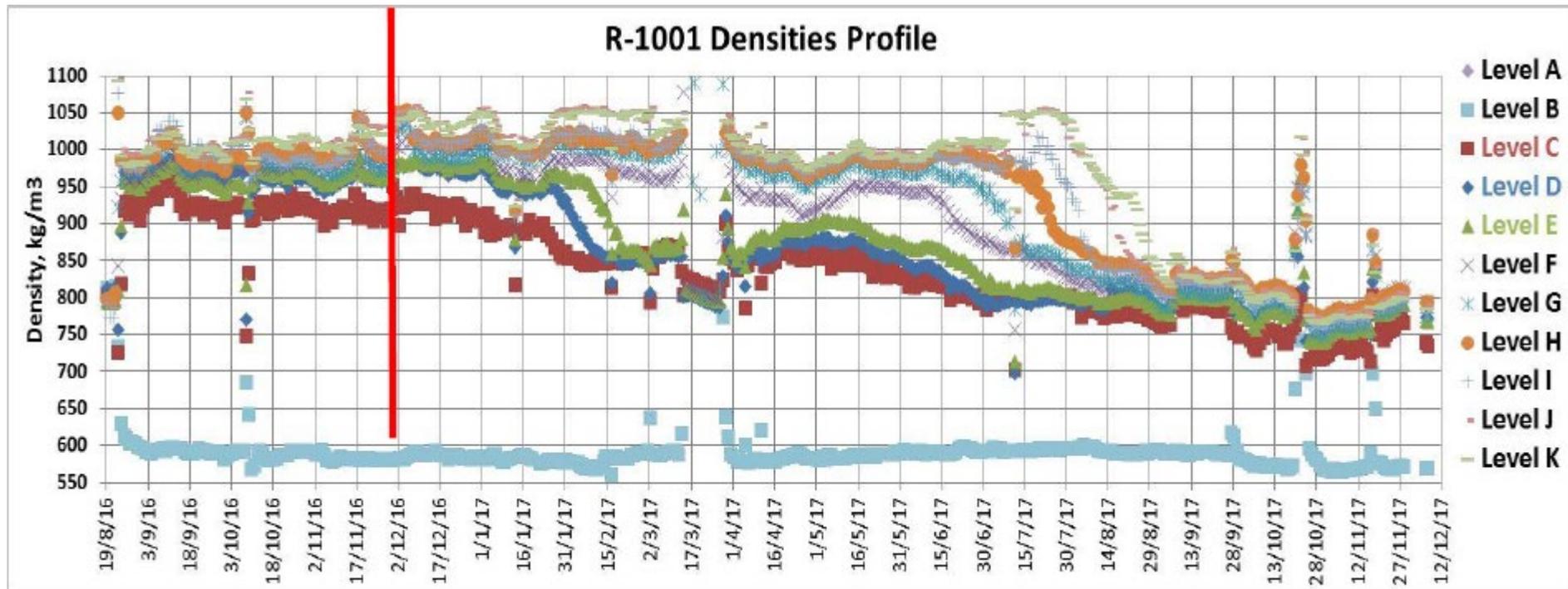


Фотографии катализатора, выгруженного из первого реактора с эбуллированным слоем (левая фотография) и из второго реактора с эбуллированным слоем (правая фотография)

Во время работы установки гидрокрекинга с эбуллированным слоем вакуумного остатка H-Oil произошло явление, которое не наблюдалось и не сообщалось ни на одной установке гидрокрекинга с эбуллированным слоем вакуумного остатка в мире, связанное с образованием черного порошка, который заменил катализатор в первом реакторе. Впервые это наблюдалось в начале 2018 года при проведении первого технического обслуживания после трех лет эксплуатации (с 2015 года, когда ЛНБ H-Oil была введена в эксплуатацию, до начала 2018 года). Во время второго технического обслуживания, проведенного в конце 2021 года, снова наблюдалось образование черного порошка, который заменил катализатор в первом реакторе. Как показано на фотографиях на рисунке выше, катализаторы, выгруженные из первого и второго реактора, заметно отличаются по внешнему виду.



Беспрецедентная замена катализатора в первом реакторе H-Oil на черный порошок



С января 2017 года плотность на уровне С (прибор самого высокого уровня в эбуллированном слое) начала резко снижаться, за ней последовали плотности уровней D и E двумя месяцами позже. Обычно наблюдаемый диапазон от 900 до 1000 кг/м³ снизился до уровня, близкого к 800 кг/м³ к марту 2017 года для этих 3 верхних уровней, в то время как другие оставались на обычном уровне. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что это явление прервалось до мая/июня 2017 года. Начиная с июня, можно заметить, что эти 3 уровня снова начали прогрессивно снижаться, а все остальные показания постепенно, одно за другим, с задержками в несколько недель между ними, двигались сверху вниз по эбуллированному слою, пока все показания в расширенной части эбуллированного слоя (35об%) не показали значения в диапазоне от 700 до 800 кг/м³ к сентябрю 2017 года.



Беспрецедентная замена катализатора в первом катализаторе реактора H-Oil на черный порошок. Исследование происхождения черного порошка.

Отработанный катализатор	Второй реактор	Первый реактор
Анализ регенерированного катализатора "после экстракции и LOI (масс.%)		
Al	33,2	1,33
Fe	0,23	15,1
Mo	4,43	0,44
S	0,05	4,15
Si	0,3	1,2
V	10,9	26,1
Ni	4,76	6,36
Na	1,36	2,97
Ca	0,08	0,82

XRD-анализ черного порошка из первого реактора

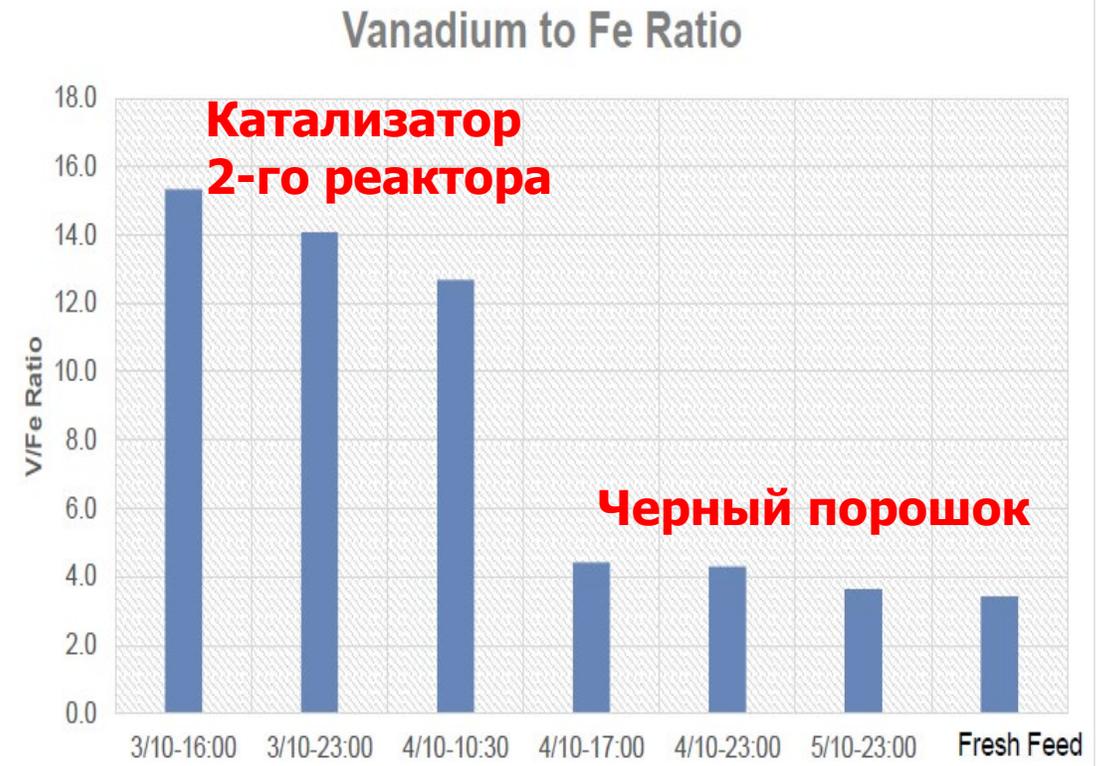
Фаза	Formula
Сульфид ванадия с железом	FeV ₂ S ₄
никель-ванадиевый сульфид	NiV ₂ S ₄
сульфид никеля с железом	(Ni,Fe)S
галит	NaCl

- Содержание Al и Mo (соответственно 1,33 масс.% и 0,44 масс.%) в черном порошке является низким по сравнению с тем, что обычно присутствует в отработанном катализаторе.
- Результаты анализа показывают, что черный порошок, составляющий около 80% запасов 1-го реактора, не является катализатором или образовался в результате разрушения катализатора.
- Основным наблюдаемым внешним загрязнителем является Fe (до 15,1 масс. %). Частицы NaCl и Fe_xS_y (содержание серы следует за содержанием Fe).
- Хлорид и натрий (возможно, NaCl или NH₄Cl) также встречаются в высоком содержании. Хорошо известно, что натрий и хлор в форме NaCl являются ускорителями образования кокса. NaCl, скорее всего, поступает из морской воды, присутствующей в импортируемом мазуте сырье и импортируемой сырой нефти.

- Черный порошок в основном состоит из сложных сульфидов металлов, таких как сульфиды ванадия железа, сульфиды ванадия никеля и сульфиды никеля железа.



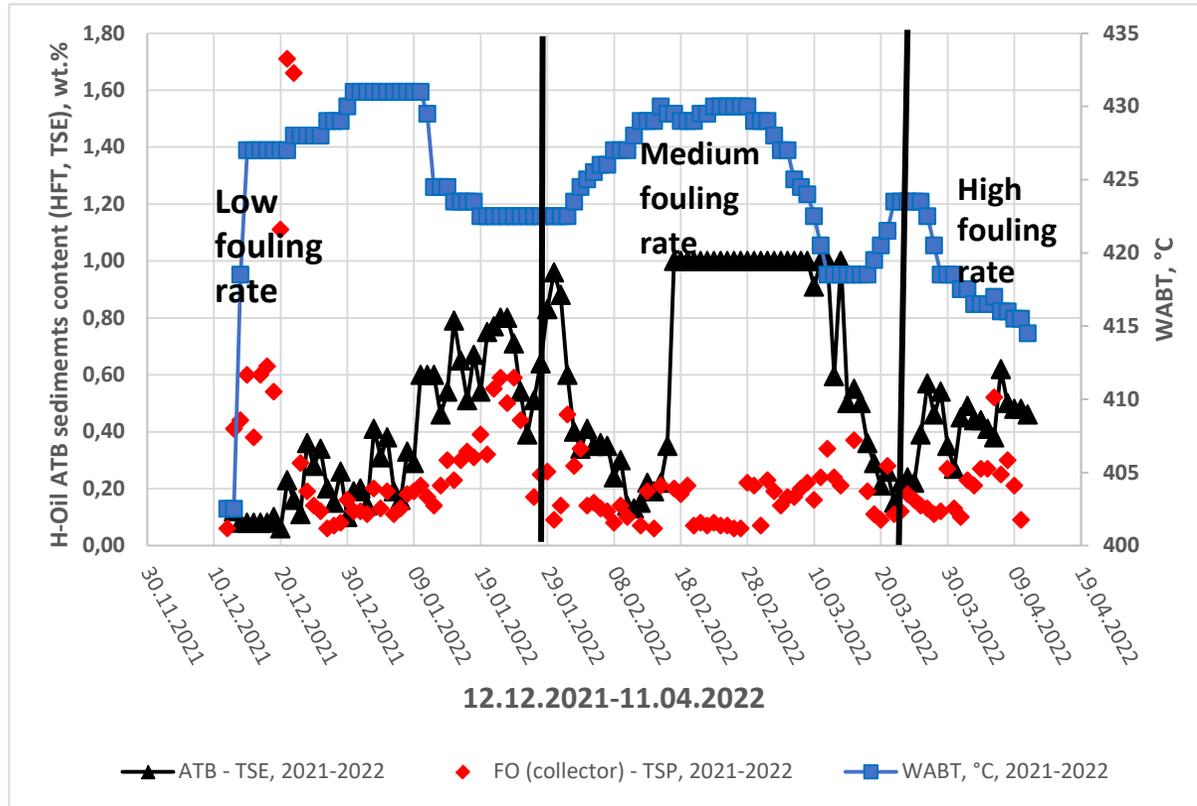
Беспрецедентная замена катализатора первого реактора H-Oil на черный порошок. Гипотезы его образования



- Соотношение загрязняющих металлов близко напоминает среднее соотношение загрязняющих металлов в сырье H-Oil. Поэтому его происхождение, по-видимому, происходит из сырья H-Oil.
- **Гипотеза:** Сульфиды железа ванадия выпадают в осадок в R1; Этот осадок не поглощается катализатором R1; Когда осадок становится маленьким, он переходит в R2 и осаждается на катализаторе R2; Во время перехода в R1 (из холодного в горячий), расширение катализатора приводит к удалению слоя. То, что удаляется, агрегируется с другими осадками и т.д... пока не станет достаточно большим, чтобы остаться в R1.



Следствие загрузки свежего катализатора в первый реактор, замена черного порошка при оставшемся отработанном катализаторе во втором реакторе



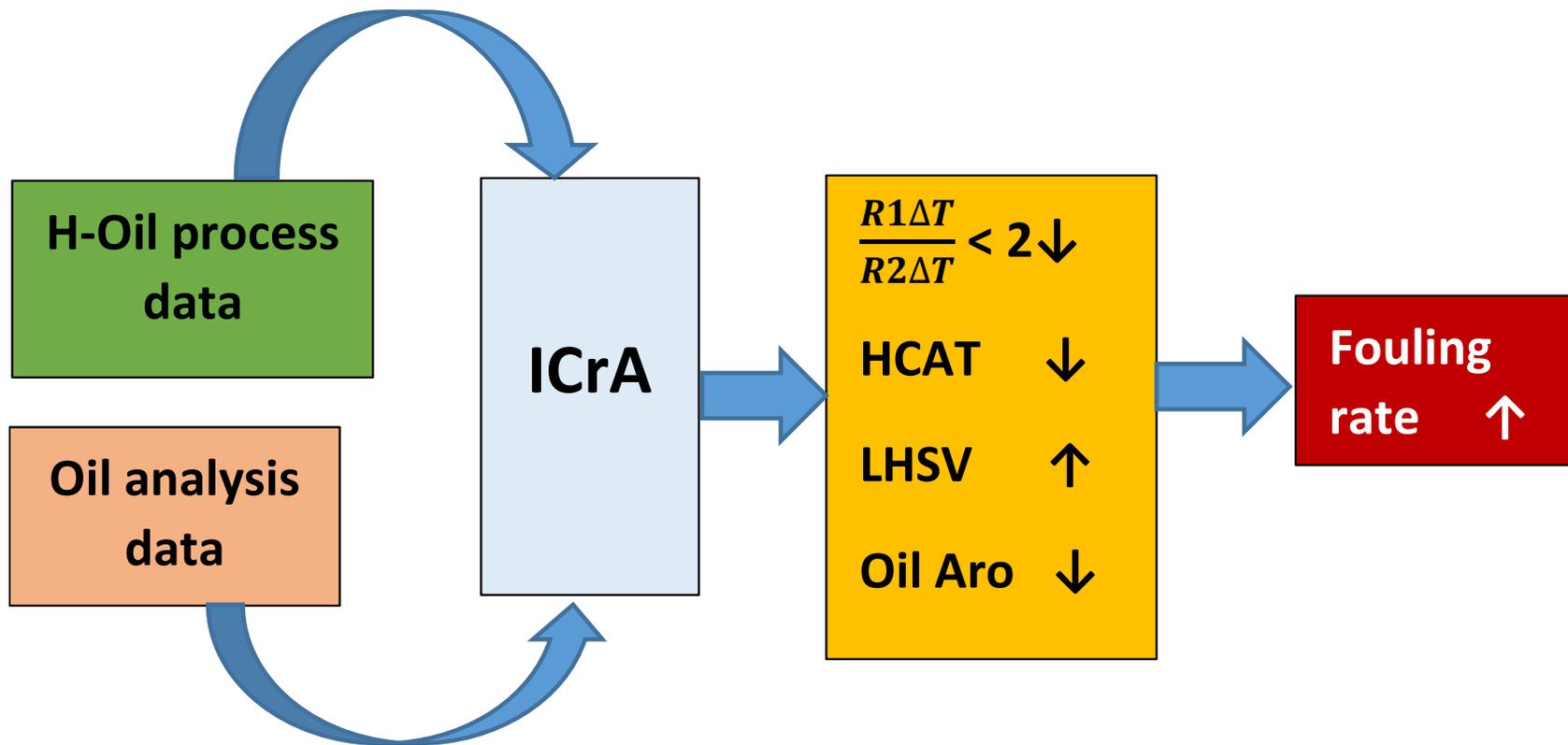
Из-за отсутствия катализатора и наличия на его месте черного порошка в первом реакторе во время обоих ремонтных работ, проведенных в начале 2018 года и в конце 2021 года, первый реактор после ремонтных работ невозможно было перезагрузить черным порошком, и по этой причине он был загружен свежим катализатором. Таким образом, новые циклы H-Oil начинались со свежим катализатором в первом реакторе и отработанным катализатором во втором реакторе. После бесперебойной работы в первые 20 дней нового цикла (2-й цикл в 2018 году) было зарегистрировано образование большого количества осадка, о чем свидетельствует высокий TSE ($TSE \geq 0,6\%$) АТБ.

Изменение содержания отложений, измеренное как TSE (IP-375) в продукте H-Oil АТБ, TSP (IP-390) в готовом мазуте и средневзвешенная температура слоя (WABT) обоих реакторов установки H-Oil.

Затем после четырех месяцев работы уровень АТБ TSE постепенно снижался от более 0,6 % при более низкой температуре реакции до менее 0,4 % при более высокой температуре реакции. Такое же поведение наблюдалось в конце 2021 - начале 2022 года во время нового 3-го цикла. Однако во время 3-го цикла период образования большого количества осадка (АТБ $TSE \geq 0,6\%$) начался через 30 рабочих дней после начала цикла (см. рисунок выше).



Оценка межкритериального анализа (ICrA) выявляет причину плохого состояния катализатора и, как следствие, низкой эффективности действия гидрокрекинга H-Oil

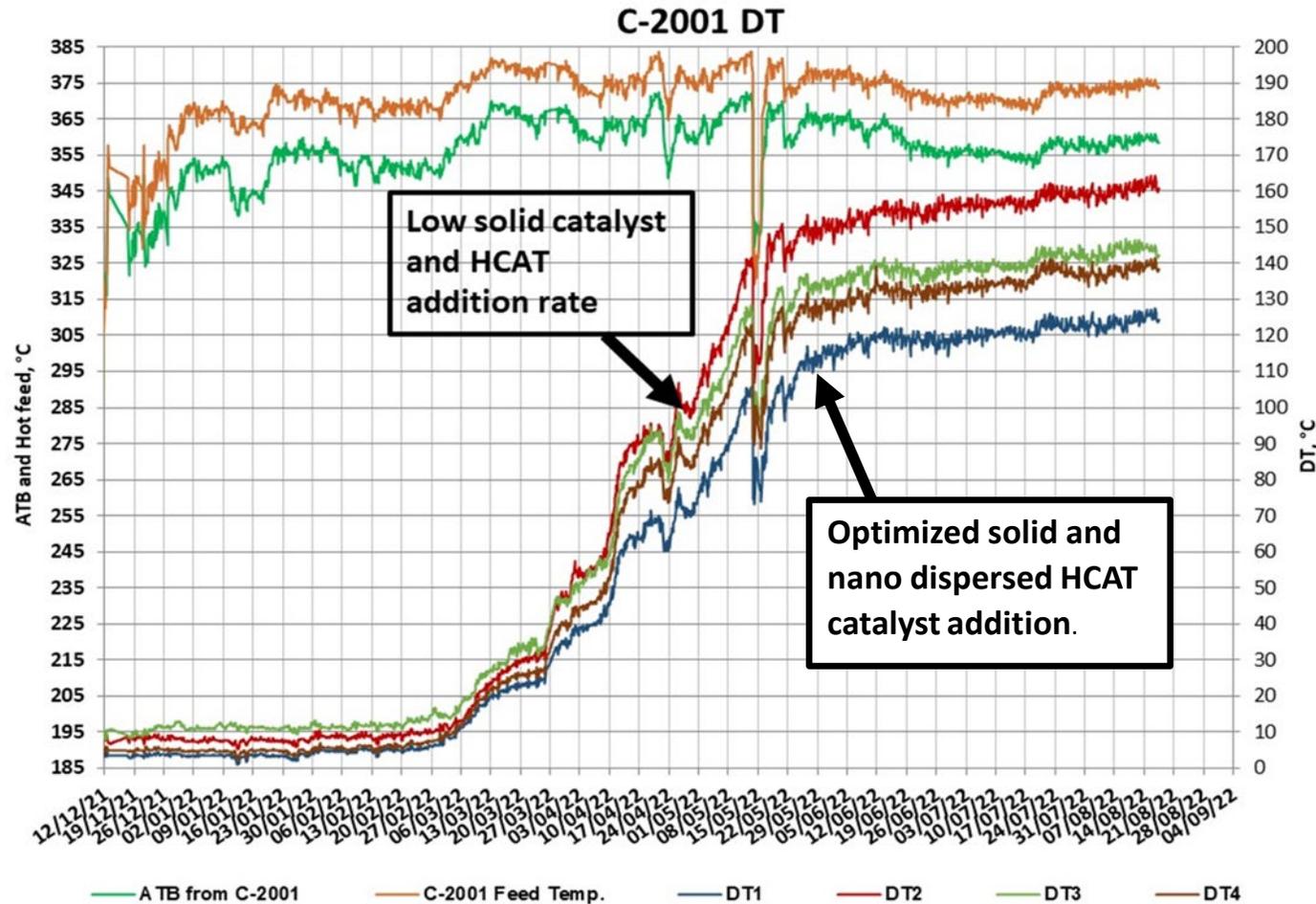


С помощью межкритериального анализа данных процесса H-Oil и данных о характеристиках сырья и продукта были определены причины высокой скорости образования отложений и загрязнения оборудования, как показано на рисунке выше [4].

[4] D.Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, I. Kolev, G. Argirov, V. Ivanov, S. Ribagin, V. Atanassova, K. Atanassov, D. Stratiev, S. Nenov, D. Pilev, D. Yordanov, Intercriteria analysis to diagnose the reasons for increased fouling in a commercial ebullated bed vacuum residue hydrocracker, ACS Omega 2022, 7, 30462–30476, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03876>.



Оптимизация скорости добавления катализатора и замена каскадного режима добавления свежего катализатора на параллельный режим улучшает деятельность гидрокрекинга H-Oil



Более низкие скорости добавления катализатора (CAR) как в твердых, так и в жидких нанодисперсных катализаторах HCAT были определены как основные причины высокой скорости образования отложений и загрязнения оборудования [5]. После внедрения параллельного режима добавления свежего твердого катализатора, который заменил первоначально разработанный каскадный режим добавления свежего твердого катализатора, и увеличения CAR на 50%, скорость образования отложений, выраженная как скорость уменьшения показаний разницы между поверхностной температурой дна атмосферной колонны и температурой продукта дна атмосферной колонны, значительно снизилась, как показано на рисунке слева.

Снижение степени обрастания путем оптимизации дозировки катализатора и способа добавления свежего катализатора

[5] D. Mountainland, G. Argirov, D. Stratiev, I. Shishkova, Lukoil Neftohim Burgas AD (LNB) Enhancing EB Flexibility with HCAT Technology, IDW 2022, 30 September, Dubrovnik.



Оптимизация скорости добавления катализатора и замена каскадного режима добавления свежего катализатора на параллельный режим улучшает деятельность гидрокрекинга H-Oil

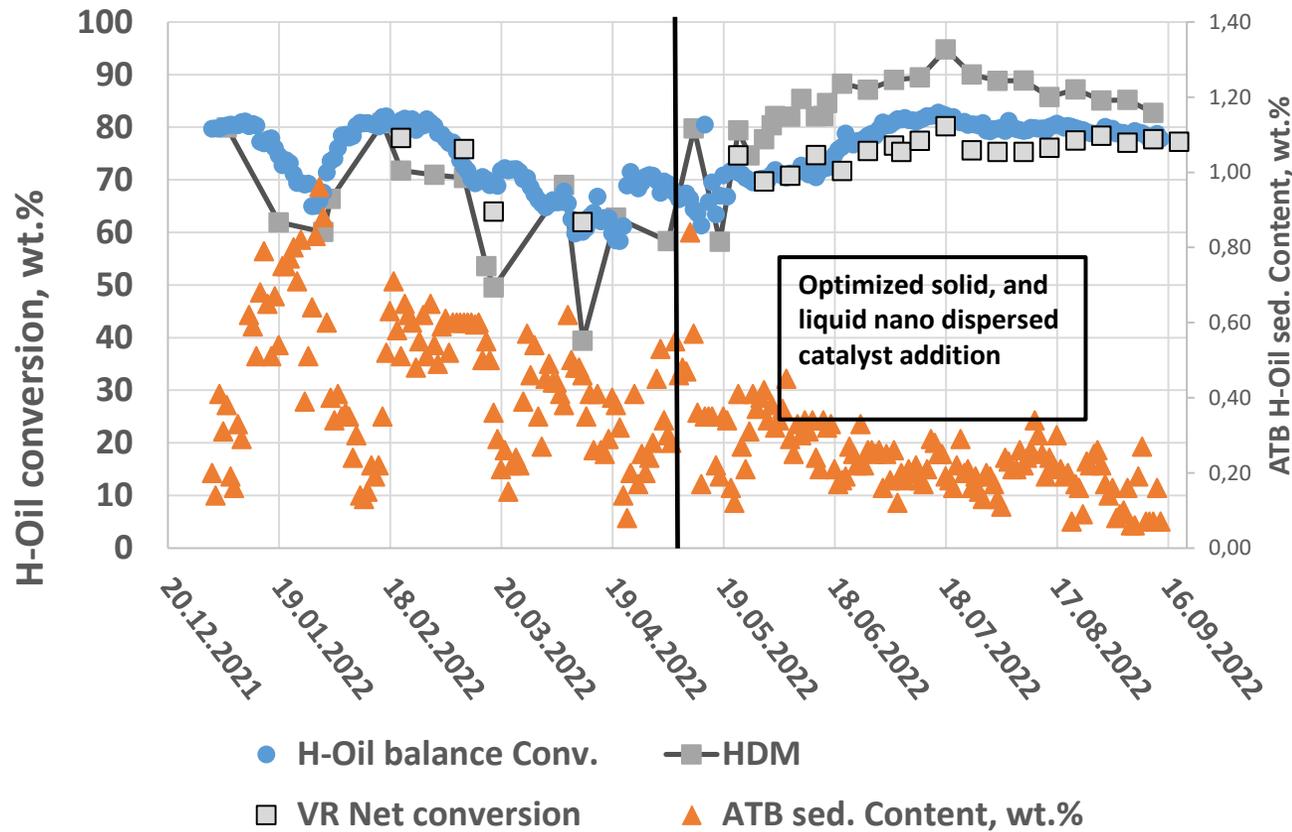
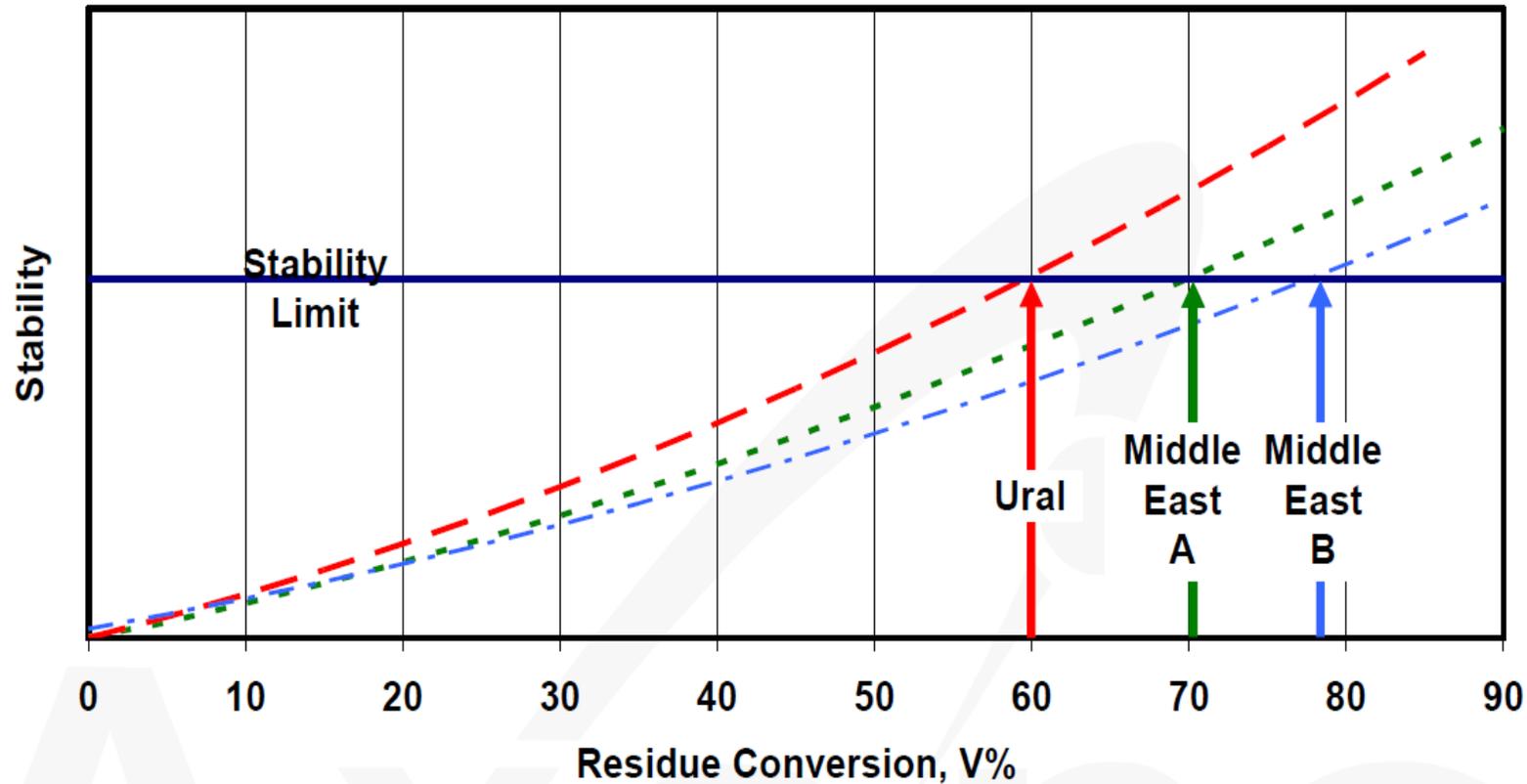


Рисунок слева показывает, как увеличение скорости гидродеметаллизации (HDM) в результате усовершенствованной и оптимизированной схемы добавления свежего катализатора уменьшает содержание осадка АТВ, что позволило увеличить температуру реакции с 414°C до 430°C и, соответственно, увеличить конверсию гудрона с 62 до 78 масс.%. Таким образом, состояние катализатора, контролируемое способом добавления свежего катализатора, может оказывать глубокое влияние на скорость образования отложений, образование нагара и возможность увеличения конверсии.

Изменение содержания осадка АТВ, скорости гидродеметаллизации и конверсии наблюдается при оптимизации скорости добавления катализатора.



Деятельность гидрокрекинга вакуумного остатка в эбуллированном слое сильно зависит от качества перерабатываемого гудрона

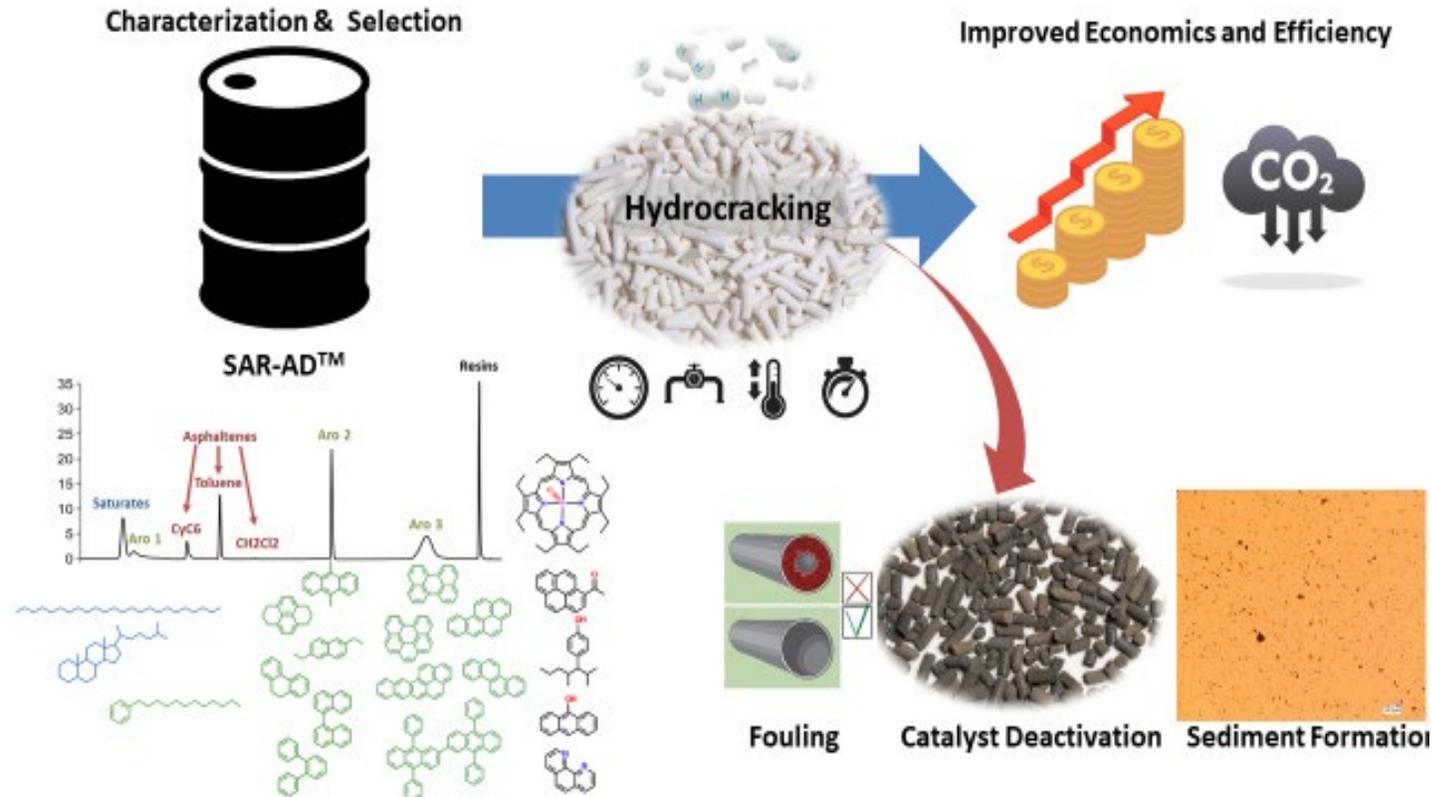


Гудрон с более высоким содержанием серы, фракции Аро-2 и Аро-3 имеют меньшее сродство к образованию отложений, что позволяет проводить гидрокрекинг при более высокой температуре реакции и достигать более высокой конверсии при том же содержании отложений в продукте АТВ.

Нефть	VR SG	VR CCR	VR S	Sat	Aro 1	Aro 2	Aro 3	Resins	CyC6	Toluene	CH ₂ Cl ₂	Total
Urals	0,997	17,5	3	18,2	7,0	20,7	33,0	14,0	2,4	4,4	0,1	6,9
Arab Med.	1,031	20,7	5,4	9,2	8,0	25,4	37,5	11,0	2,4	6,1	0,3	8,8
Arab Heavy	1,04	23,6	5,8	6,2	6,8	23,5	36,7	13,6	3,3	9,5	0,3	13,2



Метод SAR-AD для определения характеристик гудрона различного происхождения в качестве инструмента для исследования действия гидрокрекинга гудрона.

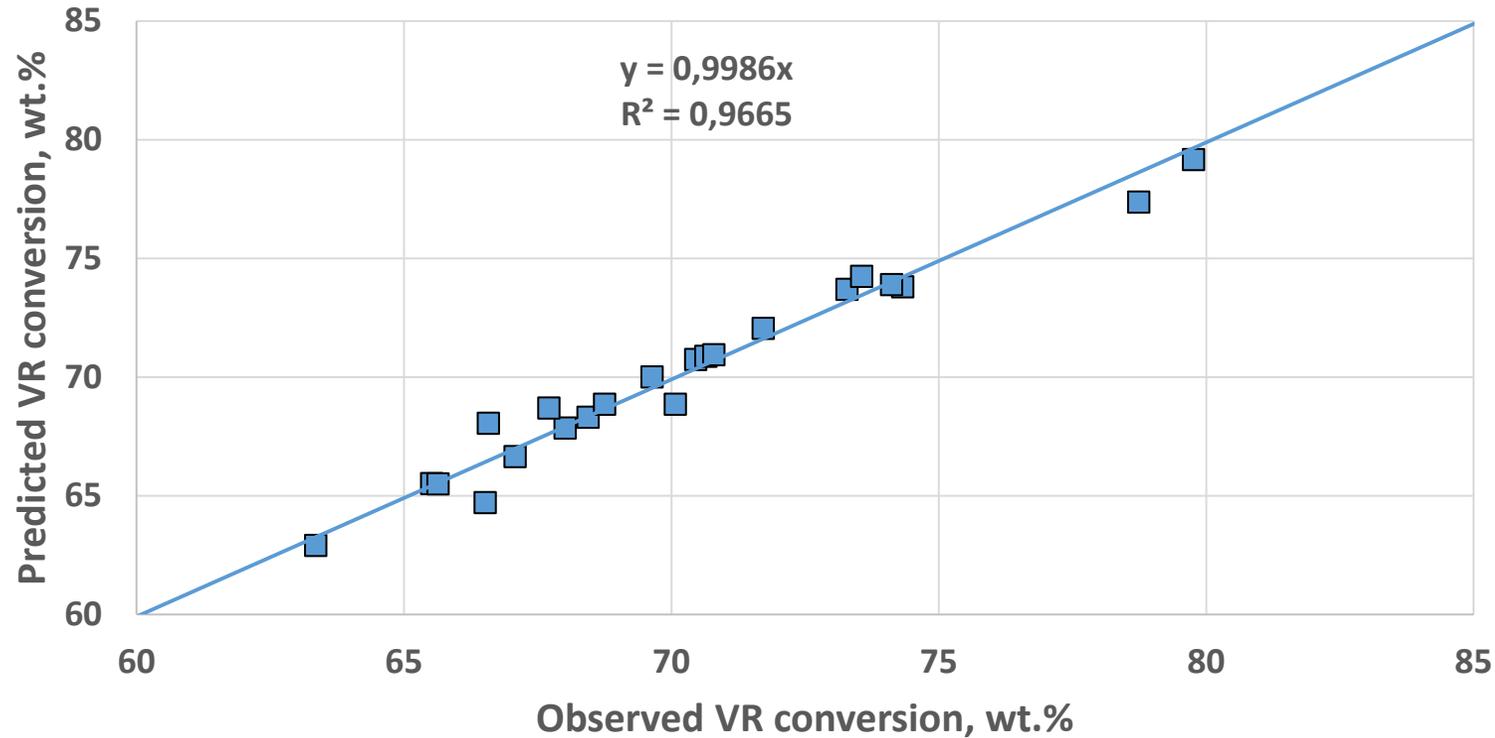


Качество сырья, охарактеризованное с помощью сложного восьмифракционного метода SAR-AD, разработанного в Western Research Institute, позволило понять превращения различных углеводородных компонентов, происходящие в процессе гидрокрекинга вакуумного остатка с эбуллированным слоем. Данные о составе SAR-AD были использованы для создания модели количественной взаимосвязи между различными фракциями и деятельностью гидрокрекинга вакуумного остатка с эбуллированным слоем H-Oil.

На основе использования различных модельных соединений было установлено, что фракции SAR-AD содержат следующие молекулярные структуры: Насыщенные: линейные и высокоциклические алканы; Аро 1: молекулы с одним ароматическим кольцом; Аро 2: в основном 2 и 3 кольцевые ароматические молекулы со слиянием, периконденсированная 4 кольцевая молекула пирена, и молекулы с 3-5 кольцами, которые не слияны; Аро 3: 4-членные линейные и катаконденсированные ароматики и большие полициклические ароматические углеводороды с широким диапазоном сопряжения и связи (остров или архипелаг), включая большие молекулы с молекулярной массой, подобной асфальтенам; Смолы: в основном слитые ароматические кольцевые системы, содержащие полярные функциональные группы, и металлизированные полярные ванадиевые порфириновые соединения; асфальтены: структуры островного и архипелагового типа с широким диапазоном изменения молекулярной массы, ароматичности и содержания гетероатомов.



Метод SAR-AD для определения характеристик гудрона различного происхождения в качестве инструмента для исследования действия гидрокрекинга гудрона



$$SRVR_{Conversion} = 65.04 - 0.5659VR_{Asp} - 0.1051VR_{Res} + 2.783VR_{Sul}$$

Было установлено, что общее содержание асфальтенов SAR-AD, фракции смол и содержание серы являются факторами, контролирующими уровень конверсии вакуумных остатков в гидрокрекинге вакуумных остатков с эбуллированным слоем, работающем при одинаковой скорости образования отложений

Гидрокрекинг вакуумного остатка H-Oil с эбуллированным слоем, хотя первоначально его было трудно внедрить из-за исключительно высокой скорости образования отложений, что привело к двум остановкам для очистки оборудования в течение двух месяцев, показал значительный прогресс в улучшении производительности, достигнув беспрецедентно высоких уровней конверсии при достаточно низкой скорости образования отложений. Было установлено, что качество сырья, состояние катализатора и LHSV оказывают глубокое влияние на уровень конверсии вакуумного остатка. Пятой точкой процесса является поиск устойчивого направления использования гидрокрекированного неконвертированного вакуумного остатка из-за его высокой плотности, высокого содержания конкарбона и низкой устойчивости к окислительному старению. Учитывая рост цен на бункерный мазут с очень низким содержанием серы и дорожный асфальт, а также потребность в производстве топлива из сырья биологического происхождения, в настоящее время реализуются следующие запланированные задачи:

1. Оценка возможности производства бункерного мазута, соответствующего спецификации IFO 380 (плотность менее 0,991 г/см³; содержание углерода Конрадсона менее 15 мас.%, кинематическая вязкость при 50°C от 91 до 380 сС; содержание всех видов отложений (существующих, потенциальных и ускоренных) ≤ 0,1 мас.%.
2. Оценка целесообразности переработки биосырья вместе с нефтяным вакуумным остатком.



Спасибо за внимание!